

18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2004-000082
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-000082]

出願人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):



2005年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050055
【提出日】 平成16年 1月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 2/14
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 藤野 明子
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 大畠 積
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを吸蔵・放出し得る材料からなる負極と、セパレータと、非水電解液により構成されるリチウム二次電池において、前記セパレータは不織布であり、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび接着剤からなる多孔膜層が接着形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記セパレータとして用いる不織布の厚みが $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記セパレータとして用いる不織布はメルトダウン温度が $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記セパレータとして用いる不織布は、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートからなる群のうち、少なくとも1種が含まれることを特徴とする請求項1から3のいづれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

前記多孔膜層の厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から4のいづれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記多孔膜層の接着剤の少なくとも1種は、ポリアクリロニトリル基を含むゴム性状高分子であることを特徴とする請求項1から5のいづれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

前記多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とし、その多孔膜層に占める含有率が50重量%以上99重量%以下であることを特徴とする請求項1から6のいづれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項8】

前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回構成されていることを特徴とする請求項1から7のいづれかに記載のリチウム二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを吸蔵・放出し得る材料からなる負極と、セパレータと、非水電解液により構成され、サイクル特性、耐短絡性および耐熱性に優れた、安価なリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電気的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。現在リチウム二次電池では、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂微多孔膜が使われている。しかしながらこれらの微多孔膜は、空孔率が低く電解液の保液性が悪いため電池の内部抵抗が高くなり、電池特性、特に充放電を繰り返すことでの電解液不足による容量低下が起こっていた。

【0003】

一方これらのセパレータにかわり、安価で高い電解液保持性を有する不織布で構成された電池も提案されているが、機械強度が弱く、充放電の繰り返しで生成するデンドライトが容易に不織布を貫通して短絡するため長寿命が期待できない。また製造工程で混入する異物や脱落した電極合剤が再度電極表面に付着することによっても短絡するため、生産の歩留まりが悪かった。

【0004】

また、セパレータとしてこれらポリオレフィン系樹脂微多孔膜や不織布のみで構成された電池については、内部短絡や釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらに多大な反応熱を発生させ、異常過熱を促進するという問題や、150℃以上の高温下に電池が置かれたときに、セパレータが溶融・熱収縮するために、特に捲回型電池において捲回群のひずみが生じ、正負極の接触短絡による発熱で危険な状態に陥る可能性があるという課題もあった。

【0005】

そこで、製造工程で生じる内部短絡を防止するため、通常用いられているポリオレフィン系樹脂微多孔膜とともに不織布を用いる技術や、同様にポリオレフィン系樹脂多孔膜を用いた電池において、負極上に固体微粒子からなる多孔層を形成する技術が提案されている（特許文献1参照）。

【0006】

また電解液の保持性を向上するために、不織布をセパレータとして用いたリチウム二次電池において、内部短絡防止を目的としてポリフッ化ビニリデン層を形成する技術も提案されている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平7-220759号公報

【特許文献2】特開2001-176497号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら負極上に固体微粒子からなる多孔層を形成する技術については、通常リチウムイオン二次電池用のセパレータとして用いられているポリオレフィン系樹脂多孔膜を用い、電極上に多孔膜を形成しているが、この構成の電池では、電解液の保液性に関しては通常のセパレータを用いているため改善できず、サイクル特性面では従来と同様の課題を有したままである。またポリオレフィン系樹脂多孔膜とともに不織布を用いることも提案されているが、製造工程上、機械的強度の弱い薄い不織布を用いることは難しいため、設計電池容量の低下は免れない。

【0008】

また、内部短絡防止を目的としてポリフッ化ビニリデン（P V D F）層を形成する技術については、電解液の保液性を向上するためにセパレータとして不織布を用い、内部短絡を抑制するために電極上に P V D F からなる層を形成しているが、P V D F は高温下では非水電解液に膨潤溶出するため、高温下にさらされたとき、セパレータの熱収縮とともに多孔膜層の溶融による欠損により合剤間の短絡による熱暴走は回避できない。さらに、P V D F 層には空孔はなく、P V D F 自体に電解液を膨潤させているため層中の電解液保液力は低く、内部抵抗が大きくなるため電池特性は低下する。

【0009】

本発明は上記課題を解決するもので、生産工程での異物または脱落合剤の混入による内部短絡を防止し生産性を向上させかつ、サイクル特性がよく、耐短絡性、耐熱性に優れた電池を低成本で提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために本発明の請求項 1 に記載のリチウマイオン二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウム二次電池において、前記セパレータは不織布であり、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フライヤーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されているものである。

【0011】

この構成の電池では、正負極のいずれかの上に多孔膜層が形成されることにより、生産過程で混入した異物や脱落合剤がセパレータを貫通するために起こる短絡を抑止できる。また釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫くことで、数百℃の短絡反応熱が発生し、セパレータの熱収縮が起こった場合でも、多孔膜層が形状を維持することでさらなる合剤間の短絡を抑止し、熱暴走を回避できる。

【0012】

またセパレータとして安価な不織布を用いることで低成本で電池を生産でき、また電解液の保持性も高いため充放電に伴う電解液不足を抑えられサイクル特性も向上する。

【0013】

また本発明の請求項 2 に記載のリチウマイオン二次電池は、請求項 1 記載のリチウマイオン二次電池において、セパレータとして用いる不織布の厚みが $8 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。 $8 \mu\text{m}$ 以上にすることで不織布の電解液吸液量を確保でき、また $30 \mu\text{m}$ 以下にすることで電池設計容量、電池特性も維持できる。

【0014】

次に、本発明の請求項 3 に記載のリチウマイオン二次電池は、請求項 1 または 2 記載のリチウマイオン二次電池において、セパレータとして用いる不織布が、メルトダウン温度 150°C 以上であることを特徴とするものである。メルトダウン温度の高い不織布を用いて、高温下に置かれた時、セパレータの熱収縮による電池群のひずみによる内部短絡を抑止することができる。

【0015】

本発明の請求項 4 に記載のリチウマイオン二次電池では、請求項 1、2 または 3 記載のリチウマイオン二次電池において、セパレータとして用いる不織布にポリプロピレン、ポリチウムイオン二次電池において、セパレータとして用いる不織布にポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートからなる群のうち、少なくとも 1 種が含まれていることを特徴とするものである。これらの材料は高温下でセパレータの形状を維持できるだけでなく、電池特性面でも優れた特性が得られる。

【0016】

また請求項 5 記載のリチウマイオン二次電池は、請求項 1 記載のリチウム二次電池において、多孔膜層の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。この構成の電池においては、高温下において上記多孔膜層の効果を維持しつつ、多孔膜の厚みによる電池特性劣化も抑制できる。

【0017】

また請求項6記載のリチウムイオン二次電池では、多孔膜層の結着剤の少なくとも1種は、ポリアクリロニトリル基を含むゴム状高分子であることを特徴とするものである。この構成の電池においては、高温下において分解が抑制できるため、多孔膜の構造が維持できるだけでなく、結着力に優れているため、少量でより強い多孔膜層の形成が可能である。

【0018】

また請求項7記載のリチウムイオン二次電池では、多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とし、その多孔膜層に占める含有率が50重量%以上99重量%以下であることを特徴とするものである。この構成の電池においては、多孔膜強度および電解液の吸液性の双方において、高性能を維持することが可能である。

【0019】

また請求項8記載のリチウムイオン二次電池では、正極および負極が、セパレータを介して捲回構成されていることを特徴とするものであり、捲回型構成にすることで、さらなる高容量密度をもつリチウムイオン二次電池が可能となる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、生産工程での異物または脱落合剤の混入による内部短絡を防止し生産性を向上させかつ、サイクル特性がよく、耐短絡性、耐熱性に富む電池を低成本で生産できることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0022】

まず本発明のリチウムイオン二次電池の電池構成は、図1に示すように、多孔膜層1が形成された電極2と、不織布3からなるセパレータとから構成されることにある。ここでセパレータは不織布でなくてはならない。不織布をセパレータとして用いることで、電解液の保持性をあげ、充放電による電解液不足を抑えることが可能となり、サイクル特性が向上する。

【0023】

また、多孔膜層は正負極いづれかの電極上に形成されなければならない。まずセパレータ上に接着形成した場合、自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡に伴う多大な発熱によって、シート状セパレータとともに多孔膜層も収縮するという欠点を有する。また単独に多孔膜層でシートを形成する場合、シート形状を保持する観点からその厚みを相当に大きくする必要がある上、多量の結着剤を必要とするため、特性および設計容量維持の観点から好ましくない。

【0024】

また、多孔膜層の結着剤として用いられる少なくとも1種は、非結晶性で耐熱性が高くゴム弾性を有する、ポリアクリロニトリル基を含むゴム性状高分子であることが好ましい。このような材料を結着剤として含む多孔膜層を備えたリチウムイオン電池は、結晶性を有し、膜質が硬い多孔膜層を備えた電池と異なり、正負極にセパレータを介し捲回構成する場合、多孔膜がひび割れなどにより損失しないため、歩留を高く維持しつつ生産できるという利点を有する。

【0025】

さらに多孔膜層にフィラーとして用いられるのは、無機酸化物でなければならない。各種樹脂微粒子もフィラーとしては一般的であるが、前述のように耐熱性が必要である上に、リチウム二次電池の使用範囲内で電気化学的に安定である必要があり、これら要件を満たしつつ塗料化に適する材料としては無機酸化物が最も好ましい。またこの無機酸化物は電気化学的安定性の観点からアルミナであり、その多孔膜層に占める含有率が50重量%以上99重量%以下であることがより好ましい。50重量%を下回る結着剤過多な場合、アルミナ間の隙間で構成される細孔構造の制御が困難になり、99重量%を上回る結着

剤過少な場合、多孔膜層の密着性が低下するため脱落による機能の損失が引き起こされるからである。この無機酸化物は複数種を混合あるいは多層化して用いても良い。特にメティアン径の異なる同一種の無機酸化物を混合して用いることは、より緻密な多孔膜層を得るために好ましい態様の1つである。

【0026】

この多孔膜層の厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜層の効用を發揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせる不織布厚との総和が現セパレータ仕様（15～30μm）と同程度、すなわち0.5～20μmであることがより好ましい。

【0027】

また用いる不織布については、150℃以上のメルトダウン温度を持つものがよい。高温化にさらされときに、セパレータが溶融することでの捲回群のひずみや、電極上の多孔膜層や合剤の脱落を抑制でき、短絡を回避できるからである。また、この不織布には、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートからなる群のうち、少なくとも1種が含まれることが好ましい。このような材質は高融点を持つため、これらの材質が含まれることで、不織布自体の熱的安定性が保たれるからである。

【0028】

正極については、活物質としてコバルト酸リチウムおよびその変性体（アルミニウムやマグネシウムを共晶させたものなど）・ニッケル酸リチウムおよびその変性体（一部ニッケルをコバルト置換させたものなど）・マンガン酸リチウムおよびその変性体などの複合酸化物を挙げることができる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）・変性アクリロニトリルゴム粒子バインダー（日本ゼオン（株）製BM-500Bなど）を増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース（CMC）・ポリエチレンオキシド（PEO）・可溶性変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製BM-720Hなど）と組み合わせても良く、また単一で結着性・増粘性の双方を有するPVDFおよびその変性体を単独または組み合わせて用いても良い。導電剤としてはアセチレンブラック・ケッテンブラック・各種グラファイトを単独あるいは組み合わせて用いて良い。

【0029】

負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛・シリサイドなどのシリコン系複合材料・および各種合金組成材料を用いることができる。結着剤としてはPVDFおよびその変性体をはじめ各種バインダーを用いることができるが、前述のようにリチウムイオン受入れ性向上の観点から、ステレンブタジエンゴム（SBR）またはその変性体をCMCをはじめとするセルロース系樹脂と併用・少量添加するのがより好ましいといえる。

【0030】

電解液については、塩としてLiPF₆およびLiBF₄などの各種リチウム化合物を用いることができる。また溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）を単独および組み合わせて用いることができる。また正負極上に良好な皮膜を形成せたり、過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボネート（VC）やシクロヘキシルベンゼン（CHB）およびその変性体を用いることも可能である。

【実施例】

【0031】

コバルト酸リチウム3kgを、呉羽化学（株）製PVDF #1320（固形分12重量部のN-メチルピロリドン（NMP）溶液）1kg、アセチレンブラック90gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを15μm厚のアルミニウム箔に塗布乾燥し、総厚が160μmとなるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

【0032】

一方、人造黒鉛3kgを、日本ゼオン（株）製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結合剤BM-400B（固形分40重量%）75g、CMC30gおよび適量の水とともに

に双腕式練合機にて搅拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを $10\ \mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布乾燥し、総厚が $180\ \mu\text{m}$ となるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、負極フープを得た。

【0033】

これらの正負極を、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン製不織布をセパレータとして捲回構成し、所定の長さで切断して電槽缶内に挿入し、EC・DMC・MEC混合溶媒にLiPF₆を1MとVCを3重量%溶解させた電解液を、5.5g添加して封口し、円筒型18650リチウムイオン電池を作製した。これを比較例1とする。

【0034】

$20\ \mu\text{m}$ 厚のプロピレン製不織布にかえて、ポリエチレン微多孔フィルムを用いて、実施例と同じく円筒型18650リチウムイオン電池を作製し、これを比較例2とする。

【0035】

一方、メティアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ970gを、日本ゼオン(株)製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤BM-720H(固体分8重量%)375gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて搅拌し、多孔膜ペーストを作製した。このペーストをポリプロピレン製不織布上に片側 $5\ \mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例2と同様に電池を作製した。これを比較例3とする。

【0036】

これに対し、上記多孔膜ペーストを比較例1の負極フープに片側 $5\ \mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、ポリエチレン製微多孔フィルムを用いてあとは比較例1と同様に作製した電池を比較例4とする。

【0037】

また、上記多孔膜ペーストを比較例1の正極フープ上に片側 $5\ \mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例1と同様に作製した電池を実施例1とする。

【0038】

さらに、上記多孔膜ペーストを比較例1の負極フープ上に片側 $0.3\cdot0.5\cdot1\cdot5\cdot10\cdot20\cdot30\ \mu\text{m}$ ずつ塗布乾燥し、あとは比較例1と同様に作製した電池を実施例2~8とする。

【0039】

さらに、実施例5(多孔膜片側 $5\ \mu\text{m}$)と組み合わせるポリエチレン微多孔フィルムの厚みを、 $6\cdot8\cdot10\cdot15\cdot25\cdot30\cdot40\ \mu\text{m}$ とし、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例7・実施例8~12・比較例8とする。

【0040】

さらに、実施例4(アルミナ97重量%)に対し、アルミナを $30\cdot50\cdot70\cdot90\cdot95\cdot99\cdot99.5$ 重量%とし、あとは実施例5と同様に作製した電池を実施例14~20とする。

【0041】

さらに、実施例5(結着剤がBM-720H)に対し、CMCおよびPVDFを用い、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例11および12とする。

【0042】

さらに、実施例5(フィラーが $0.3\ \mu\text{m}$ 径アルミナ)に対し、同一径のポリエチレンビーズおよびチタニアを用い、あとは実施例4と同様に作製した電池を比較例5および実施例21とする。

【0043】

さらに、実施例5(不織布の材質がポリプロピレン)に対し、ポリプロピレン:ポリアミド=1:1の不織布を用い、あとは実施例5と同様に作製した電池を実施例22とする。

。

【0044】

これらの構成条件をまとめたものを表(1)に示す。

【0045】

【表1】

電池No	接着箇所	多孔膜層			セパレータ												
		膜厚 (μm)	フィラー 種類	添加量 (重量%)	厚み (mm)	種類	メルトダウン 温度 (°C)										
実施例 1	正極	5	アルミナ	97	20	ポリプロピレン不織布	175										
実施例 2		0.3															
実施例 3		0.5															
実施例 4		1															
実施例 5		5															
実施例 6		10															
実施例 7		20															
実施例 8		30															
実施例 9		5			20												
実施例 10																	
実施例 11																	
実施例 12																	
実施例 13																	
実施例 14																	
実施例 15																	
実施例 16																	
実施例 17																	
実施例 18																	
実施例 19	負極																
実施例 20																	
実施例 21	チタニア				20	ポリプロピレン+ポリアミド不織布	205										
実施例 22																	
比較例 1	アルミナ	5	PEビーズ	97	20	ポリプロピレン不織布	175										
比較例 2						ポリエチレン多孔フィルム	140										
比較例 3						ポリプロピレン不織布	175										
比較例 4						ポリエチレン微多孔フィルム	140										
比較例 5						ポリプロピレン不織布	175										

【0046】

これらの電池を、以下に示す方法にて評価した。その結果を（表2）に記す。

【0047】

（不良率）

多孔膜を配した正負極とポリエチレン微多孔フィルムセパレータとを捲回構成する際、主に巻芯近くの多孔膜の状態を目視観察した。各10個ずつの捲回仕掛品について、捲回によって欠けやクラック・脱落が生じ短絡した仕掛品の数量を（表2）中に示した。

【0048】

（電池設計容量）

電槽缶の径18mmに対し、捲回仕掛品の径は挿入性を重視し16.5mmとした。そのときの正極重量（正極活物質1gにつき142mA h）から求めた電池設計容量を（表2）中に示した。

【0049】

（電池充放電特性）

封口後の完成電池（捲回による欠け・クラック・脱落のない良品）について2度慣らし充放電を行い、45°C環境で7日間保存した後、20°C環境において、以下の充放電を行った。

【0050】

1サイクル目

定電流充電：1400mA（終止電圧4.2V）

定電圧充電：4.2V（終止電流100mA）

定電流放電：400mA（終止電圧3V）

2サイクル目

定電流充電：1400mA（終止電圧4.2V）

定電圧充電：4.2V（終止電流100mA）

定電流放電：4000mA（終止電圧3V）

このときの充放電容量を(表2)中に示した。

【0051】

(電池サイクル特性)

電池充放電特性評価後の電池について、20℃環境において、

定電流充電：1400mA（終止電圧4.2V）

定電圧充電：4.2V（終止電流100mA）

定電流放電：2000mA（終止電圧3V）

で充放電サイクルを行い、300サイクル目の容量維持率を(表2)中に示した。

【0052】

(釘刺し安全性)

電池充放電特性評価後の電池について、20℃環境において、以下の充電を行った。

【0053】

定電流充電：1400mA（終止電圧4.25V）

定電圧充電：4.25V（終止電流100mA）

充電後の電池について、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で5および180mm/秒の速度で貫通させたときの発熱状態を観測した。この電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を(表2)中に示した。

【0054】

(高温安全性)

電池充放電特性評価後の電池について、20℃環境において、以下の充電を行った。

【0055】

定電流充電：1400mA（終止電圧4.25V）

定電圧充電：4.25V（終止電流100mA）

充電後の電池について、5℃/分で150℃まで昇温し、150℃で3時間放置した。

【0056】

このときの電池電圧と電池温度を(表2)中に示した。

【0057】

【表2】

電池No.	不良率 (%)	設計容量 (mAh)	電池特性										
			充放電特性		サイクル特性		釘刺し安全性				高温安全性		
			放電 400mA	放電 4000mA	容量維持率 300サイクル	到達温度 釘速度5mm/秒	釘速度180mm/秒	1秒後 (°C)	90秒後 (°C)	1秒後 (°C)	90秒後 (°C)	最高温度 (°C)	最終電圧 (V)
実施例 1	0	2011	2010	1819	94	72	91	70	88	152	4.1		
実施例 2	0	2010	2008	1887	94	78	139	77	136	163	3.5		
実施例 3	0	2021	2020	1879	94	76	89	69	93	152	4.1		
実施例 4	0	2070	2069	1895	95	71	92	74	94	151	4.1		
実施例 5	0	2015	2012	1821	95	74	94	72	89	152	4.2		
実施例 6	0	1890	1883	1759	94	68	88	76	90	151	4.2		
実施例 7	0	1729	1728	1545	93	77	90	70	91	151	4.1		
実施例 8	3	1684	1682	1470	93	73	94	75	96	151	4.1		
実施例 9	0	2157	2148	2010	89	79	144	81	149	152	4.0		
実施例 10	0	2126	2119	1989	91	72	91	73	94	153	4.1		
実施例 11	0	2094	2086	1982	93	70	97	74	87	152	4.1		
実施例 12	0	1800	1792	1654	94	71	89	73	94	151	4.1		
実施例 13	0	1656	1649	1488	93	70	87	71	90	151	4.1		
実施例 14	0	2017	1822	1472	93	71	95	73	94	151	4.1		
実施例 15	0	2016	1881	1737	93	66	88	69	91	151	4.1		
実施例 16	0	2015	1889	1811	94	70	98	72	89	151	4.1		
実施例 17	0	2017	2015	1893	94	70	94	68	89	151	4.1		
実施例 18	0	2014	2009	1883	93	73	91	73	88	151	4.1		
実施例 19	1	2015	2010	1886	93	69	88	74	92	151	4.1		
実施例 20	6	2015	2010	1890	91	72	90	75	90	151	4.1		
実施例 21	0	2014	2005	1880	92	72	90	71	93	152	4.1		
実施例 22	0	2015	2011	1889	93	65	83	72	95	151	4.2		
比較例 1	18	2017	2012	1971	95	139	—	135	—	165	2.5		
比較例 2	0	2015	2003	1888	90	146	—	138	—	170	0		
比較例 3	0	1944	1935	1812	94	81	151	69	93	168	2.8		
比較例 4	0	2010	2008	1789	88	80	149	77	91	160	3.9		
比較例 5	0	2014	2014	1901	95	148	—	142	—	160	3.8		

【0058】

以下、順を追って評価結果を記す。

【0059】

まず多孔膜層の有無についてであるが、多孔膜層が存在しない比較例1、2が釘刺し速度の如何に関わらず1秒後に過熱が顕著であるのに対し、多孔膜層を正負極上に接着形成させた実施例1および5は、釘刺し後の過熱が大幅に抑制されていることがわかる。これら試験後の電池を分解し調べたところ、全ての電池においてセパレータが広範囲に及んで溶融しているが、実施例1および5については、多孔膜層がその原形を留めていることがわかった。このことから、多孔膜層の耐熱性が十分な場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱においても膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止できたため、大幅な過熱を防げたものと考えられる。また高温安全性試験でも多孔膜層が存在しない比較例1、2ではセパレータの収縮による短絡が発生したため、電池最大温度が高くなっていることがわかった。また、比較例1では製造工程での内部短絡による不良率が高く、不織布のみでの生産は難しいことがわかった。

【0060】

一方、多孔膜層がセパレーター上に接着形成された比較例3は、釘刺し速度が遅い場合に過熱が促進されていることがわかる。電池を分解して調べたところ、前述したセパレーターの溶融に伴い、多孔膜層も変形していることが確認できた。同様に高温安全性試験でも、短絡が発生し、電池最大温度が高くなっていることが確認できた。この理由として、本発明の多孔膜層は、水平方向の構造は接着形成される基板（正負極およびセパレーター）によって保持されるため、如何に多孔膜層自身に耐熱性があっても、収縮や溶融といった基板（セパレーター）の形状変化にやむなく追従せざるを得ないことが反映された結果といえる。

【0061】

また負極に多孔膜層を形成し、さらにセパレーターにポリエチレン製微多孔フィルムを用いた比較例4ではポリプロピレン製不織布を用いた実施例5と比較し、サイクル特性が悪いことが分かる。これは、ポリオレフィン系微多孔膜に比べ不織布の電解液保持性が高い

ため、充放電に伴う電解液不足が抑えられたことによると考えられる。

【0062】

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず釘刺しによる過熱については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。すなわち、まず正負極が接触（短絡）することによりジュール熱が発生し、この熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が溶融し、強固な短絡部を形成する。これによってジュール熱の発生が継続され、正極の熱的不安定領域（160°C以上）に至って過熱暴走するというものである。

【0063】

種々の先例において、過熱暴走が確認されなかった仕様においても、本実施例においては一部過熱の促進が観察できた。具体的には釘刺し速度を減じた場合であるが、このメカニズムについては以下のように考えられている。すなわち、釘刺し速度を減じて単位時間当たりの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極の熱的不安定領域に達するのが早まる。一方、釘刺し速度を増して単位時間当たりの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積中に分散されることになり、正極の熱的不安定領域に達しにくくなるというものである。現在、各種用途においてリチウムイオン二次電池の安全規格がより厳しくなる中で、多孔膜層の耐熱性を利用することで、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず過熱暴走が抑止できる本発明は、より実用性の高い技術であるといえる。

【0064】

続いて多孔膜層の厚みについてであるが、膜厚が小さすぎると耐熱性が十分に發揮できないために過熱が抑止できず（実施例2）、逆に膜厚が大きすぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が低下し、高率放電容量が若干低下する（実施例8）ことが確認できた。よって本発明において多孔膜層の厚みは0.5～20μmの範囲であることがより好ましい。

【0065】

さらに不織布の厚みについてであるが、薄すぎると電解液の保液性が改善できないことから、サイクル特性が悪く（実施例9）、逆に厚すぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が低下し、高率放電容量が若干低下する（実施例13）ことが確認できた。よって本発明において、セパレータの厚みは8～30μmの範囲であることがより好ましい。

【0066】

さらにフィラーであるアルミナの比率についてであるが、アルミナが少なすぎる（結着剤が多すぎる）と高率放電容量の低下が見られた（実施例14）。これは結着剤が過剰なため、フィラー間の隙間が十分に確保できなくなり多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。逆にアルミナが多すぎる（結着剤が少なすぎる）と結着効果が不十分なため、多孔膜の脱落や欠けが頻発したため電池作製時の不良率が増加した（実施例20）。よって本発明の効果において、アルミナの比率は50～99重量%の範囲であることがより好ましい。

【0067】

さらに多孔膜層中の結着剤については、非結晶性で耐熱性が高い（320°C）、ポリアクリロニトリル基を含むゴム性状高分子であることが好ましい。この結着剤はゴム弾性を有するが、この性質が本実施例のような捲回構成による電池にとって非常に好ましい効果を発揮する。また分解温度が高いため、高温下でも多孔膜形状が維持できる。結着剤がゴム弾性を有する実施例5については、捲回後も多孔膜の形状は十分に保持されている（不良なし）。

【0068】

さらにフィラーの種類についてであるが、アルミナに換えてチタニアを用いた場合（実施例21）、ほぼアルミナと同様の諸機能を果たすことが確認できた。ところがポリエチレンビーズ（PEビーズ）を用いた場合、釘刺し安全性については多孔膜層がないに等しい結果であった。（比較例5）基本的にセパレータである微多孔性フィルムと同レベルの

耐熱性しか有さないフィラーを用いた場合、本発明の機能は果たせないことがわかる。よってフィラーには無機酸化物を選択することが必須であると考える。

【0069】

さらに、不織布の材質であるが、ポリプロピレンを用いた場合、耐熱安全性で150℃まで電池温度を上昇させても、熱収縮が起こらないため群のひずみによる短絡は起こらない。またポリアミドとポリプロピレンの混合を用いた場合（実施例22）も同様の結果が得られた。よって不織布の材質には高温で熱的に安定な材料であることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明のリチウムイオン二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の極板構成を模式的に示した断面図

【符号の説明】

【0072】

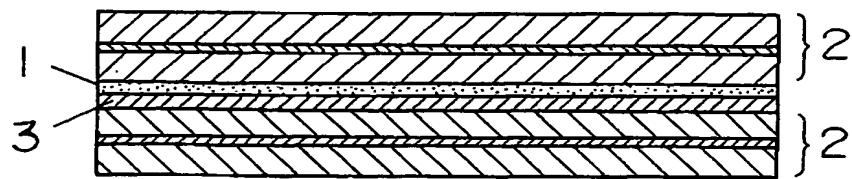
1 多孔膜層

2 電極

3 不織布

【書類名】 図面
【図 1】

1 --- 多孔膜層
2 --- 電極
3 --- 不織布



【書類名】要約書

【要約】

【課題】生産工程での異物または脱落合剤の混入による内部短絡を防止し生産性を向上させかつ、サイクル特性がよく、耐短絡性、耐熱性に優れた電池を低成本で提供する。

【解決手段】正負極の少なくともいずれか一方に無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層を接着形成し、結着剤を活用することによって多孔膜の熱による諸々の変形を回避し、電解液保持性の高い不織布をセパレータとして使用することで充放電にともなう電解液不足を抑制する。

【選択図】図1

特願 2004-000082

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏名 松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016986

International filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-000082
Filing date: 05 January 2004 (05.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse